

04.09.2004

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

## PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



EP04/69883

REC'D 07 OCT 2004	
WIPO	PCT

### Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 103 41 612.9

**Anmeldetag:** 10. September 2003

**Anmelder/Inhaber:** BASF Aktiengesellschaft, 67056 Ludwigshafen/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur Herstellung von Xylylendiamin (XDA)

**IPC:** C 07 C 209/48

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 27. Mai 2004  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Wallner

BEST AVAILABLE COPY

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Xylylendiamin umfassend die Schritte  
Ammonoxidation von Xylol zu Phthalodinitril, wobei das dampfförmige Produkt  
dieser Ammonoxidationsstufe direkt mit einem flüssigen organischen Lösungsmittel in Kontakt gebracht wird (Quench),  
Abtrennung von Produkten mit einem Siedepunkt höher als Phthalodinitril (Hochsiedern) aus der erhaltenen Quenchlösung oder -suspension und  
Hydrierung des Phthalodinitrils,  
dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem für den Quench verwendeten organischen Lösungsmittel um N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) handelt,  
nach der Abtrennung der Hochsieder und vor der Hydrierung eine teilweise oder vollständige Abtrennung des NMPs und/oder von Produkten mit einem Siedepunkt niedriger als Phthalodinitril (Leichtsieder) erfolgt und  
das Phthalodinitril für den Hydrierschritt in einem organischen Lösungsmittel oder in flüssigem Ammoniak gelöst oder suspendiert ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1 zur Herstellung von meta-Xylylendiamin umfassend die Schritte Ammonoxidation von meta-Xylol zu Isophthalodinitril und Hydrierung des Isophthalodinitrils.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Abtrennung von Hochsiedern aus der erhaltenen Quenchlösung oder -suspension destillativ über Sumpf erfolgt, während Phthalodinitril zusammen mit dem Lösungsmittel NMP und Leichtsiedern über Kopf abgetrennt werden.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass nach der Abtrennung der Hochsieder die teilweise oder vollständige Abtrennung des NMPs und/oder die Abtrennung von Leichtsiedern destillativ über Kopf erfolgt.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Auftrennung der erhaltenen Quenchlösung oder -suspension in Hochsieder, Leichtsieder und NMP und Phthalodinitril in einer Seitenabzugskolonne so erfolgt, dass Hochsieder über Sumpf, NMP und/oder Leichtsieder über Kopf und Phthalodinitril über einen Seitenabzug abgetrennt werden.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Auftrennung der erhaltenen Quenchlösung oder -suspension in Hochsieder, Leichtsieder und NMP und Phthalodinitril in einer Trennwandkolonne so erfolgt, dass Hochsieder über Sumpf, NMP und/oder Leichtsieder über Kopf und Phtha-

Iodinitril über einen Seitenabzug im Trennwandbereich der Kolonne abgetrennt werden.

- 5 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Phthalodinitril für den Hydrierschritt in NMP, Xylol, Benzylamin, Tolyamin und/oder Xylylendiamin gelöst oder suspendiert ist.
- 10 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrierung in Gegenwart von Ammoniak durchgeführt wird.
- 15 9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Ammonoxidation bei Temperaturen von 300 bis 500°C an einem Katalysator enthaltend V, Sb und/oder Cr, als Vollkatalysator oder auf einem inerten Träger, durchgeführt wird.
- 20 10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass bei dem Quench mit NMP die Temperatur des Quenchaustrags 40 bis 180°C beträgt.
- 25 11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrierung bei Temperaturen von 40 bis 150°C an einem Katalysator enthaltend Ni, Co und/oder Fe, als Vollkatalysator oder auf einem inerten Träger, durchgeführt wird.
- 30 12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass nach der Hydrierung eine Reinigung des Xylylendiamins durch Abdestillation des gegebenenfalls eingesetzten Lösungsmittels und Ammoniaks sowie gegebenenfalls leichtersiedender Nebenprodukte über Kopf und destillativer Abtrennung von schwerersiedenden Verunreinigungen über Sumpf erfolgt.
- 35 13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man nach der Hydrierung das gegebenenfalls eingesetzte Lösungsmittel und Ammoniak sowie gegebenenfalls leichtsiedende Nebenprodukte abdestilliert und danach Xylylendiamin destillativ von schwersiedenden Verunreinigungen abtrennt.
- 40 14. Verfahren nach einem der beiden vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Xylylendiamin nach der Destillation zur weiteren Reinigung mit einem organischem Lösungsmittel extrahiert wird.
15. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Extraktion Cyclohexan oder Methylcyclohexan verwendet.

## Verfahren zur Herstellung von Xylylendiamin (XDA)

## Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Xylylendiamin umfassend die Schritte  
Ammonoxidation von Xylol zu Phthalodinitril, wobei das dampfförmige Produkt dieser Ammonoxidationsstufe direkt mit einem flüssigen organischen Lösungsmittel in Kontakt gebracht wird (Quench),  
10 Abtrennung von Produkten mit einem Siedepunkt höher als Phthalodinitril (Hochsiedern) aus der erhaltenen Quenchlösung oder -suspension und  
Hydrierung des Phthalodinitrils.

- 15 Xylylendiamin (Bis(aminomethyl)benzol) ist ein nützlicher Ausgangsstoff, z.B. für die Synthese von Polyamiden, Epoxyhärtern oder als Zwischenstufe zur Herstellung von Isocyanaten.

- Die Bezeichnung „Xylylendiamin“ (XDA) umfasst die drei Isomere ortho-Xylylendiamin, meta-Xylylendiamin (MXDA) und para-Xylylendiamin.

- 20 Der Begriff „Phthalodinitril“ (PDN) umfasst die drei Isomere 1,2-Dicyanbenzol = o-Phthalodinitril, 1,3-Dicyanbenzol = Isophthalodinitril = IPDN und 1,4-Dicyanbenzol = Terephthalodinitril.

- 25 Die zweistufige Synthese von Xylylendiamin durch Ammonoxidation von Xylol und anschließender Hydrierung des erhaltenen Phthalodinitrils ist bekannt.

- 30 EP-A2-1 113 001 (Mitsubishi Gas Chem. Comp.) beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Nitrilverbindungen durch Ammonoxidation entsprechender carbocyclischer oder heterocyclischer Verbindungen, wobei überschüssiger Ammoniak aus dem Reaktionsprodukt recycelt wird. Beschrieben wird auch das direkte in Kontakt bringen des dampfförmigen Produkts der Ammonoxidationsstufe mit einem flüssigen organischen Lösungsmittel, bei dem es sich insbesondere um aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe handelt. (Absätze [0045] und [0046]).

- 35 EP-A2-1 193 247 und EP-A1-1 279 661 (beide Mitsubishi Gas Chem. Comp.) betreffen ein Verfahren zur Reinigung von iso-Phthalodinitril (IPDN) bzw. ein Verfahren zur Herstellung von reinem XDA, in dem das Phthalodinitril durch Ammonoxidation von Xylol synthetisiert wird, wobei das dampfförmige Produkt der Ammonoxidationsstufe direkt mit einem flüssigen organischen Lösungsmittel in Kontakt gebracht wird (Quench).  
40 Das organische Lösungsmittel ist ausgewählt aus Alkylbenzole, heterocyclische Verbindungen, aromatische Nitrile und heterocyclische Nitrile und hat einen Siedepunkt,

## 2

der unter dem von Phthalodinitril liegt (EP-A2-1 193 247: Spalte 4, Absatz [0018] und [0019]; EP-A1-1 279 661: Spalten 4-5, Absatz [0023] und [0024]).

- 5 EP-A2-1 193 244 (Mitsubishi Gas Chem. Comp.) beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von XDA durch Hydrierung von Phthalodinitril, welches in einer vorherigen Stufe durch Ammonoxidation von Xylol synthetisiert wird, wobei das dampfförmige Produkt der Ammonoxidationsstufe direkt mit einem flüssigen organischen Lösungsmittel in Kontakt gebracht wird (Quench) und die erhaltene Quenchlösung oder -suspension der Hydrierung zugeführt wird.
- 10 Bevorzugte organische Lösungsmittel sind C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Xylol und Pseudocumol (Spalte 6, Absatz [0027] und [0028]).

- 15 DE-A-21 64 169 beschreibt auf Seite 6, letzter Absatz, die Hydrierung von IPDN zu meta-XDA in Gegenwart eines Ni- und/oder Co-Katalysators in Ammoniak als Lösungsmittel.

Fünf parallele BASF-Patentanmeldungen mit jeweils gleichem Anmeldetag betreffen jeweils Verfahren zur Herstellung von XDA.

- 20 Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von hoch reinem Xylylendiamin, insbesondere meta-Xylylendiamin, mit hoher Ausbeute und Raum-Zeit-Ausbeute (RZA) aufzufinden, welches bei mit bekannten Verfahren, z.B. dem Verfahren gemäß EP-A2-1 193 244, vergleichbaren Durchsätzen aufgrund verringerter Stoffströme, insbesondere Lösungsmittelströme, inkl. Rückführströme, verkleinerte Apparate und Maschinen ermöglicht.
- 25

- Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von Xylylendiamin umfassend die Schritte
- 30 Ammonoxidation von Xylol zu Phthalodinitril, wobei das dampfförmige Produkt dieser Ammonoxidationsstufe direkt mit einem flüssigen organischen Lösungsmittel in Kontakt gebracht wird (Quench),
- Abtrennung von Produkten mit einem Siedepunkt höher als Phthalodinitril (Hochsiedern) aus der erhaltenen Quenchlösung oder -suspension und
- Hydrierung des Phthalodinitrils gefunden,
- 35 welches dadurch gekennzeichnet ist, dass es sich bei dem für den Quench verwendeten organischen Lösungsmittel um N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) handelt,
- nach der Abtrennung der Hochsieder und vor der Hydrierung eine teilweise oder vollständige Abtrennung des NMPs und/oder von Produkten mit einem Siedepunkt niedriger als Phthalodinitril (Leichtsieder) erfolgt und
- 40 das Phthalodinitril für den Hydrierschritt in einem organischen Lösungsmittel oder in flüssigem Ammoniak gelöst oder suspendiert ist.

## 3

Bevorzugt findet das erfindungsgemäße Verfahren Anwendung zur Herstellung von meta-Xylylendiamin (MXDA) durch Hydrierung von Isophthalodinitril (IPDN), welches in einer vorherigen Stufe durch Ammonoxidation von meta-Xylol synthetisiert wird.

5 Das erfindungsgemäße Verfahren lässt sich wie folgt ausführen:

Ammonoxidationsstufe:

10 Die Ammonoxidation von Xylol (o-, m- oder p-Xylol) zum entsprechenden Phthalodinitril (ortho-Xylol → o-Phthalodinitril; meta-Xylol → Isophthalodinitril; para-Xylol → Terephthalodinitril) wird im allgemeinen nach dem Fachmann bekannten Verfahren durchgeführt.

15 Die Ammonoxidation des Methylaromaten wird bevorzugt durchgeführt an einem Multi-oxidkatalysator mit Ammoniak und einem sauerstoffhaltigen Gas (Sauerstoff oder Luft oder beides) in einem Wirbelschichtreaktor oder einem Rohr(bündel)reaktor.

20 Die Reaktionstemperatur liegt dabei im allgemeinen bei 300 bis 500°C, bevorzugt bei 330 bis 480°C.

Der Katalysator enthält bevorzugt V, Sb und/oder Cr und setzt sich besonders bevorzugt zusammen aus [V, Sb und Alkalimetallen] oder [V, Cr, Mo und B] jeweils als Vollkatalysator oder auf einem inerten Träger.

25 Als inerter Träger sind bevorzugt SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder ein Gemisch der beiden oder Steatit.

Solch eine Verfahrensweise ist z.B. in den BASF-Patentanmeldungen EP-A-767 165 und EP-A-699 476 beschrieben, auf die hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

30 Auch die BASF-Patentanmeldungen EP-A-222 249, DE-A-35 40 517 und DE-A-37 00 710 offenbaren geeignete Ammonoxidationskatalysatoren.

Die Ammonoxidation kann auch gemäß den in den eingangs zitierten Anmeldungen EP-A2-1 113 001, EP-A2-1 193 247, EP-A1-1 279 661 und EP-A2-1 193 244 beschriebenen Verfahren durchgeführt werden.

35

Quench:

40 Der bei der Ammonoxidation produzierte Dampf, enthaltend das Wertprodukt Phthalodinitril, wird direkt mit dem flüssigen organischen Lösungsmittel N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) in Kontakt gebracht (Quench mit NMP als Quenchflüssigkeit, Quenchmittel).

Das für den Quench verwendete NMP kann auch bereits gelöstes oder suspendiertes Phthalodinitril (bevorzugt dasjenige Isomer, das dem synthetisierten PDN entspricht) enthalten.

5 Durch die plötzliche Temperaturabsenkung beim in Kontakt bringen des dampfförmigen Phthalodinitrils mit dem flüssigen Lösungsmittel NMP (Quench) wird die Bildung von unerwünschten Neben- und Zersetzungsprodukten, die zur Qualitätsminderung des Phthalodinitrils und schließlich des XDAs führen, verringert.

10 Das dampfförmige Phthalodinitril wird durch den Quench direkt in das flüssige Lösungsmittel NMP aufgenommen, wobei eine Lösung und/oder eine Suspension entsteht, welche unmittelbar weiter verarbeitet werden kann.

15 Als Frischzulauf wird im allgemeinen technisches NMP mit einer Reinheit > 99 Gew.-%, insbesondere > 99,5 Gew.-%, eingesetzt.

Bevorzugt kann aus dem Verfahren zurückgewonnenes NMP als Quenchflüssigkeit eingesetzt werden. Hier kann die Reinheit der Quenchflüssigkeit auch  $\leq 99$  Gew.-%, z.B. 90-98 Gew.-%, betragen, insbesondere dann, wenn es sich nicht um verfahrensfremde Substanzen (also u.a. um Wasser, Ammoniak, Benzonitril, Tolunitril, Xylol, o-, m- oder p-Methyl-benzylamin, Benzylamin, Xylylendiamin) als Verunreinigungen handelt.

25 Die Menge des verwendeten Lösungsmittels NMP ist im allgemeinen so bemessen, dass Lösungen/Suspensionen mit einem Phthalodinitril-Gehalt von 15 bis 75 Gew.-%, bevorzugt 25 bis 60 Gew.-%, erhalten werden.

30 Die Einleitung des dampfförmigen Austrags der Ammonoxidation, enthaltend das Phthalodinitril (PDN), in das flüssige NMP erfolgt in einem Quenchapparat, z.B. bevorzugt in einem Fallfilmkondensator (Dünnschicht-, Rieselfilm- oder Fallstromkondensator), in einem Düsenapparat oder in einer Kolonne. Dabei kann das dampfförmige Phthalodinitril im Gleich- oder im Gegenstrom mit dem flüssigen Lösungsmittel geführt werden. Bei Gleichstromführung wird das dampfförmige Phthalodinitril von oben in den Quenchapparat eingeleitet. Vorteilhaft ist die tangentielle Zufuhr des flüssigen Lösungsmittels am Kopf des Fallfilmkondensators oder die Zufuhr des flüssigen Lösungsmittels durch eine oder mehrere Düsen um eine vollständige Benetzung der Innenwand des Quenchapparates zu erreichen.

40 Im Falle einer Quenchkolonne wird das Gas aus der Ammonoxidation am Kolonnensumpf aufgegeben und das Lösungsmittel am Kopf zugeführt. Der Quenchapparat kann zur Vergrößerung der zur Kondensation verfügbaren Oberfläche mit Einbauten wie Böden, geordneten Packungen oder ungeordneten Schüttungen ausgerüstet sein.

## 5

Das NMP für den Quench kann im einmaligen Durchlauf oder als Kreislaufflüssigkeit eingesetzt werden.

Vorteilhafterweise wird ein Teil der Quenchlösung oder –suspension im Kreis gefahren.

- 5 Mittels eines im Kreislauf eingebauten Wärmeübertragers wird die Quenchlösung oder –suspension gekühlt.

- 10 Dabei werden die Temperatur des Kreislaufmediums und der Kreislaufmengenstrom so eingestellt und aufeinander abgestimmt, dass die gewünschte Temperatur im Quenchaustritt erreicht wird. Die Temperatur des Kreislaufmediums wird umso niedriger gewählt, je kleiner der Mengenstrom des Kreislaufmediums ist und umgekehrt, wobei Löslichkeiten und Schmelzpunkte sowie die hydraulischen Belastungsgrenzen des Quenchapparates zu berücksichtigen sind.

- 15 Der Mengenstrom des frisch zulaufenden NMPs ist von der Quenchtemperatur abhängig. Er wird so eingestellt, dass die gewünschte Konzentration der PDN-Lösung oder –suspension erhalten wird. Da die Löslichkeit von PDN in NMP mit zunehmender Temperatur ansteigt, kann mit zunehmender Quenchaustrittstemperatur eine höhere PDN-Konzentration im NMP gefahren werden.

- 20 Das Kreislaufmedium wird gemeinsam mit dem frischen Lösungsmittel oder davon getrennt an geeigneter Stelle des Quenchapparats zugefahren.  
Im Falle einer im Gegenstrom betriebenen Quenchkolonne wird das frische NMP am Kopf und das Kreislaufmedium weiter unten, etwa in Kolonnenmitte zugefahren.

- 25 Im allgemeinen wird durch Temperierung des eingesetzten NMPs und/oder des Kreislaufmediums die Temperatur des flüssigen Quenchaustrags auf 40 bis 180°C, bevorzugt 50 bis 120°C, insbesondere 80 bis 120°C, eingestellt.

- 30 Der Siedepunkt von Phthalodinitril liegt im Bereich von 1 bis 100 mbar um ca. 60 Kelvin über dem Siedepunkt von NMP.

Der Absolutdruck beim Quenchen beträgt im allgemeinen 0,5 bis 1,5 bar. Bevorzugt wird bei leichtem Überdruck gefahren.

- 35 Xylol, Wasser,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  etc., die im dampfförmigen Austrag der Ammonoxidation in der Regel enthalten sind, werden unter Quenchbedingungen im Quench-Lösungsmittel NMP nur teilweise oder praktisch nicht gelöst und werden aus dem Quench-Apparat überwiegend gasförmig abgetrennt.

- 40 Abtrennung von Produkten mit einem Siedepunkt höher als Phthalodinitril (bei gleichem Druck) (Hochsiedern) aus der erhaltenen Quenchlösung oder –suspension:



## 6

Die Abtrennung von Hochsiedern aus der erhaltenen Quenchlösung oder -suspension erfolgt bevorzugt destillativ.

5 Die Abtrennung von Hochsiedern aus der erhaltenen Quenchlösung oder -suspension kann in einer oder mehreren hintereinander geschalteten Verdampferstufen oder in einer Destillationskolonne erfolgen, wobei die Hochsieder über Sumpf ausgeschleust werden, während Phthalodinitril zusammen mit dem Lösungsmittel NMP und Leichtsiedern über Kopf abgetrennt werden.

10 Bevorzugt wird zur Hochsiederabtrennung eine Destillationskolonne verwendet.

Die Kolonne ist vorzugsweise mit den üblichen Einbauten zur Erhöhung der Trennleistung, wie Böden, geordnete oder ungeordnete Packungen, etc., ausgerüstet.

15 Die Auslegung der Kolonne (insbesondere Zahl der Trennstufen, Zulaufstelle, Rücklaufverhältnis, etc.) kann, abgestimmt auf die jeweilige Zusammensetzung der Lösung, durch den Fachmann nach ihm geläufigen Methoden vorgenommen werden. Bevorzugt wird unter vermindertem Druck gefahren, um die Sumpftemperatur zu begrenzen.

20 Teilweise oder vollständige Abtrennung des NMPs und/oder von Produkten mit einem Siedepunkt niedriger als Phthalodinitril (bei gleichem Druck) (Leichtsieder):

25 Je niedriger die Temperatur im Quenchschritt ist, desto höher ist der Anteil von Wasser und tiefer als PDN siedenden NebenkompONENTEN (bei gleichem Druck) (z.B. Benzonitril, Tolunitril) im flüssigen Quenchaustrag.

30 Im erfindungsgemäßen Verfahren werden vor der Hydrierung des Phthalodinitrils aus der erhaltenen Quenchlösung oder -suspension nach der Hochsiederabtrennung Wasser und Produkte mit einem Siedepunkt niedriger als Phthalodinitril (bei gleichem Druck) (Leichtsieder; z.B. nicht umgesetztes Xylol, Benzonitril, Tolunitril, jeweils als Heteroazeotrop mit Wasser, Wasser, Benzonitril, Tolunitril; Aufzählung mit zunehmenden Siedepunkt (bei gleichem Druck); wie ggf. auch Benzylamin, o-, m-, p-Methylbenzylamin, Xylylendiamine, wobei diese Amine aus zurückgeführten Lösungsmittel von der Hydrierstufe stammen) teilweise oder vollständig abgetrennt. Diese Abtrennung erfolgt bevorzugt destillativ.

35 Auch das im Quench verwendete NMP kann in diesem Schritt als Leichtsieder teilweise oder vollständig abgetrennt werden.

40

## 7

Diese Abtrennung des NMPs und/oder der Leichtsieder kann in einer oder mehreren hintereinander geschalteten Verdampferstufen oder in einer Destillationskolonne über Kopf erfolgen.

- 5 Bevorzugt wird eine Destillationskolonne verwendet, welche vorzugsweise mit den üblichen Einbauten zur Erhöhung der Trennleistung, wie Böden, geordnete oder ungeordnete Packungen, etc., ausgerüstet ist.

- 10 Die Auslegung der Kolonne (insbesondere Zahl der Trennstufen, Zulaufstelle, Rücklaufverhältnis, etc.) kann, abgestimmt auf die jeweilige Zusammensetzung der Lösung oder Suspension, durch den Fachmann nach ihm geläufigen Methoden vorgenommen werden.

- 15 Bevorzugt wird unter vermindertem Druck gefahren, um die Sumpftemperatur zu begrenzen.

Kombination der Leichtsieder- und Hochsieder-Abtrennung in einer Seitenabzugskolonne, insbesondere Trennwandkolonne, mit Seitenabzug:

- 20 Die Abtrennung von Hochsiedern aus der erhaltenen Quenchlösung oder -suspension über Sumpf und die Abtrennung des NMPs und/oder von Leichtsiedern über Kopf erfolgt besonders bevorzugt in einer einzigen Kolonne, die als Seitenabzugskolonne ausgestaltet ist.

- 25 Dabei wird das Phthalodinitril flüssig aus einem Seitenabzug im Verstärkungsteil oder dampfförmig aus einem Seitenabzug im Abtriebsteil der Kolonne abgezogen.

- 30 Die Auslegung der Kolonne (insbesondere Zahl der Trennstufen, Zulaufstelle, Rücklaufverhältnis, Lage des Seitenabzugs, etc.) kann, abgestimmt auf die jeweilige Zusammensetzung der Lösung, durch den Fachmann nach ihm geläufigen Methoden vorgenommen werden.

Bevorzugt wird unter vermindertem Druck (z.B. 30 bis 250 mbar (abs.), insbesondere 50 bis 100 mbar (abs.)) gefahren, um die Sumpftemperatur zu begrenzen.

- 35 In einer weiteren besonderen Verfahrensausgestaltung erfolgt die Abtrennung von Hochsiedern aus der erhaltenen Quenchlösung oder -suspension über Sumpf und die Abtrennung des NMPs und/oder von Leichtsiedern über Kopf in einer einzigen Kolonne, die als Trennwandkolonne mit Seitenabzug ausgestaltet ist.

- 40 Das Phthalodinitril wird dabei flüssig aus einem Seitenabzug im Bereich der Trennwand abgezogen.

Geeignete Trennwandkolonnen sind dem Fachmann z.B. aus Hydrocarbon Processing, März 2002, Seite 50 B – 50 D; EP-A-1 040 857, DE-A1-101 00 552, WO-A-02/40434, US 4,230,533, EP-A1-638 778, EP-A1-1 181 964, WO-A-02/45811, EP-A1-1 205 460, DE-A1-198 13 720, EP-A1-1 084 741, bekannt.

5

Hydrierung:

10 Zur Hydrierung des Phthalodinitrils zum entsprechenden Xylylendiamin (o-, m- bzw. p-Xylylendiamin) wird das gemäß der obigen Schritte erhaltene PDN optional in einem organischen Lösungsmittel oder in flüssigem Ammoniak gelöst oder suspendiert.

15

Bevorzugte Lösungsmittel sind NMP, Xylol, Benzylamin, o-, m- oder p-Methylbenzylamin, Xylylendiamin und Mischungen hiervon. Wurde im Schritt der NMP- und/oder Leichtsiederabtrennung das NMP nicht oder nur teilweise abgetrennt, so kann die erhaltene Lösung oder Suspension von PDN in NMP in die Hydrierung gefahren werden.

20

Für die Hydrierung des Phthalodinitrils zum Xylylendiamin wird der Lösung oder Suspension in einem organischen Lösungsmittel besonders bevorzugt Ammoniak, bevorzugt in flüssiger Form, zugefügt. Das Hinzufügen des Ammoniaks kann direkt nach der Stufe der NMP- und/oder Leichtsiederabtrennung oder erst in der Hydrierstufe erfolgen.

25

Das Gewichtsverhältnis von Dinitril zu Ammoniak beträgt hierbei im Frischzulauf im allgemeinen 1 : 0,5 bis 1 : 15, vorzugsweise 1 : 1 bis 1 : 10, besonders bevorzugt 1 : 1 bis 1 : 5.

30

Für die Hydrierung können die dem Fachmann für diese Umsetzung bekannten Katalysatoren und Reaktoren (z.B. Festbett- oder Suspensionsfahrweise) sowie Verfahren (kontinuierlich, halbkontinuierlich, diskontinuierlich) angewendet werden.

Bei der Katalysatorfestbettfahrweise ist sowohl die Sumpf- als auch die Rieselfahrweise möglich. Bevorzugt ist eine Rieselfahrweise.

35

Diesbezüglich wird hiermit z.B. auf die in den Anmeldungen GB-A-852,972 (Äquivalent: DE-A-11 19 285) (BASF AG) und DE-A-12 59 899 (BASF AG) und dem US Patent Nr. 3,069,469 (California Research Corp.) beschriebenen Verfahren verwiesen.

40

Der Hydrierreaktor kann in geradem Durchgang gefahren werden. Alternativ ist auch eine Kreislauffahrweise möglich, bei der ein Teil des Reaktorausstrages an den Reaktoreingang zurückgeführt wird, bevorzugt ohne vorherige Aufarbeitung des Kreislaufstromes. Damit lässt sich eine optimale Verdünnung der Reaktionslösung erreichen,

## 9

was sich günstig auf die Selektivität auswirkt. Insbesondere kann der Kreislaufstrom mittels eines externen Wärmeübertragers auf einfache und kostengünstige Weise gekühlt und somit die Reaktionswärme abgeführt werden. Der Reaktor lässt sich dadurch auch adiabatisch betreiben, wobei der Temperaturanstieg der Reaktionslösung durch den gekühlten Kreislaufstrom begrenzt werden kann. Da der Reaktor selbst dann nicht gekühlt werden muss, ist eine einfache und kostengünstige Bauform möglich. Eine Alternative stellt ein gekühlter Rohrbündelreaktor dar.

Bevorzugt sind Katalysatoren, die Kobalt und/oder Nickel und/oder Eisen, als Vollkatalysator oder auf einem inerten Träger, enthalten.

Hierbei liegen die Reaktionstemperaturen im allgemeinen bei 40 bis 150°C, bevorzugt bei 40 bis 120°C.

Der Druck liegt im allgemeinen bei 40 bis 300 bar, bevorzugt 100 bis 200 bar.

Isolierung des XDAs:

Nach der Hydrierung werden das gegebenenfalls verwendete Lösungsmittel und der gegebenenfalls eingesetzte Ammoniak abdestilliert.

Bevorzugt erfolgt eine Reinigung des Xylylendiamins durch Abdestillation leichtersiedender Nebenprodukte (bei gleichem Druck) über Kopf und destillativer Abtrennung von schwerersiedenden Verunreinigungen über Sumpf.

Besonders bevorzugt ist die Fahrweise, in der man nach der Hydrierung das Lösungsmittel, gegebenenfalls Ammoniak sowie gegebenenfalls leichtersiedende Nebenprodukte über Kopf abdestilliert und danach schwerersiedende Verunreinigungen vom Xylylendiamin destillativ über Sumpf abtrennt.

In einer besonderen Ausführungsform kann die Abtrennung leichter- und schwerersiedender Nebenprodukte auch in einer Seitenabzugs- oder Trennwandkolonne erfolgen, wobei reines Xylylendiamin über einen flüssigen oder gasförmigen Seitenabzug gewonnen wird.

Je nach gewünschter Reinheit wird das Produkt (XDA) zusätzlich mit einem organischen Lösungsmittel, bevorzugt einem aliphatischen Kohlenwasserstoff, insbesondere einem cycloaliphatischen Kohlenwasserstoff, ganz besonders Cyclohexan oder Methylcyclohexan, extrahiert.

Diese Reinigung durch Extraktion kann z.B. gemäß DE-A-1 074 592 erfolgen.

## 10

Einen schematischen Überblick über eine bevorzugte Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens gibt die Abbildung 1 in der Anlage.

Die optionalen Verfahrensschritte zum Lösungsmittelkreislauf in der Hydrierung und zur ‚extraktiven XDA-Reinigung‘ sind gestrichelt gezeichnet.

5

## Beispiele

## Beispiel 1:

10 Ammonoxidation von m-Xylol, anschließendes Quenchen der Reaktionsgase mit NMP als Lösungsmittel und Hydrierung des in der Ammonoxidationsstufe entstandenen IPDNs (vergl. Verfahrensschema in Abbildung 1).

15 Ein Katalysator der Zusammensetzung  $V_4Sb_3W_{0,4}Cs_{0,2}$  auf Steatit wurde als Festbett in einen Rohrreaktor eingebaut. Die Apparatur wurde von außen auf 400°C aufgeheizt. Dem Reaktor wurde verdampftes m-Xylol, gasförmiger Ammoniak, Luft und Stickstoff zugefahren ( $NH_3$  / m-Xylol = 8 mol / 1 mol;  $O_2$  / m-Xylol = 4 mol / 1 mol). Der vordere Teil des Reaktors war mit einer Inertschüttung gefüllt, so dass die Einsatzstoffe vorge-

20 Man erhielt bei einem Umsatz (U) von m-Xylol von 79 % eine Selektivität (S) zu IPDN von 68 %.

25 Das aus dem Reaktor austretende Gasgemisch wird in einer Kolonne mit NMP gequenchet. Aus der Quenchkolonne wird bei 120°C eine Lösung von IPDN in NMP abgetragen, welche 0,6 Gew.-% m-Xylol, 1,7 Gew.-% Wasser, 0,1 Gew.-% Benzonitril, 3,4 Gew.-% Tolunitril, 19 Gew.-% IPDN und ca. 75 Gew.-% NMP enthält. Über Kopf der Quenchkolonne werden nicht umgesetzte Reaktionsgase und Inertgase sowie nicht umgesetztes m-Xylol sowie etwas NMP gasförmig abgezogen. Dieses Gas kann auf-

30 gearbeitet werden, um die Wertstoffe (insbesondere  $NH_3$ , m-Xylol, NMP sowie Tolunitril) in die Reaktionsstufe bzw. in den Quenchkreis zurückzuführen. Inerte und Begleitkomponenten ( $H_2O$ , Benzonitril,  $N_2$ ,  $CO_2$ , etc.) werden aus der Aufarbeitungsstufe ausgeschleust.

35 Die nach dem Quench erhaltene Lösung von IPDN in NMP wird bei 70 mbar (abs.) zum Kopf einer Abtriebskolonne gefahren, in der über Sumpf hochsiedende Nebenkomponten abgetrennt werden. Über Kopf werden NMP, IPDN sowie die noch enthaltenen leichtsiedenden Nebenkomponten (Xylol, Tolunitril, Benzonitril, etc.) abgezogen. Die Sumpftemperatur der Kolonne beträgt 200°C, die Kopf-temperatur 140°C. Der Kopfabzugsstrom wird direkt, d.h. ohne Kondensation auf eine der mittleren Stufen

40 einer zweiten Kolonne gefahren, welche ebenfalls bei 70 mbar (abs.) betrieben wird. Über Sumpf wird IPDN in einer Reinheit von mehr als 99,9 % abgezogen, während

## 11

Lösungsmittel und NebenkompONENTEN über Kopf abgetrennt werden. Die Sumpftemperatur dieser Kolonne beträgt 185°C.

5 Eine Mischung bestehend aus 15 Gew.-% IPDN und 85 Gew.-% MXDA, die aus den reinen Komponenten zusammengemischt wurde, wurde in einem kontinuierlich betriebenen 70 ml-Rohrreaktor an einem Kobalt-Vollkontakt bei 60°C und 190 bar hydriert. Über den Katalysator wurden stündlich 117 g IPDN-Lösung sowie 150 g Ammoniak geleitet. Ein Viertel der Volumenmenge wurde als Lösungsmittel im Kreis gefahren. Die Ausbeute an MXDA betrug 92 % bezogen auf eingesetztes IPDN.

10 In anschließenden Destillationsschritten wurden zuerst Ammoniak bei 190°C und die leicht- und hochsiedenden Verunreinigungen in einer Batchdestillation bei einem Kopfdruck von 57 mbar und einer Sumpftemperatur von ca. 180°C abgetrennt. MXDA wurde in einer Reinheit von mehr als 99,9 Gew.-% erhalten.

15 (Die oben angegebenen Daten des Quenchschrittes und der Destillationen sind die Ergebnisse einer thermodynamischen Simulation. Dabei wurde der Quench als Apparat gerechnet, in dem thermodynamisches Gleichgewicht zwischen Gas- und Flüssigphase herrscht. Neben den Reinstoffdaten der beteiligten Komponenten wurden bei  
20 der Berechnung reale Binärdaten verwendet. Derartige Berechnungen können mit kommerziellen Rechenprogrammen, hier: Aspen Plus, die dem Fachmann geläufig sind, durchgeführt werden).

25 Beispiel 2 (alternative Hydriereinstellung):

Eine Mischung bestehend aus 27 Gew.-% IPDN und 73 Gew.-% NMP, die aus den reinen Komponenten zusammengemischt wurde, wurde in einem kontinuierlich betriebenen 70 ml-Rohrreaktor an einem Kobalt-Vollkontakt bei 80°C und 190 bar hydriert. Über den Katalysator wurden stündlich 70 g IPDN-Lösung sowie 90 g Ammoniak geleitet. Die Ausbeute an MXDA betrug 96 % bezogen auf eingesetztes IPDN.

30 In anschließenden Destillationsschritten werden zuerst Ammoniak und danach NMP und Leichtsiedende NebenkompONENTEN abgetrennt. Nach Abtrennung der hochsiedenden Verunreinigungen wird MXDA in einer Reinheit von mehr als 99,9 Gew.-% erhalten.

35 Beispiel 3 (alternative Hydriereinstellung):

40 Eine Mischung bestehend aus 27 Gew.-% IPDN und 73 Gew.-% NMP, die aus den reinen Komponenten zusammengemischt wurde, wurde in einem kontinuierlich betriebenen 70 ml-Rohrreaktor an einem Kobalt-Vollkontakt bei 80°C und 190 bar hydriert. Über den Katalysator wurden stündlich 70 g IPDN-Lösung sowie 54 g Ammoniak geleitet.

## 12

tet. Die gleiche Volumenmenge wird als Lösemittel im Kreis gefahren. Die Ausbeute an MXDA betrug 95,5 % bezogen auf eingesetztes IPDN.

Beispiel 4 (alternative Hydriereinstellung):

- 5 Eine Mischung bestehend aus 15 Gew.-% IPDN und 85 Gew.-% NMP, die aus den reinen Komponenten zusammengemischt wurde, wurde in einem kontinuierlich betriebenen 70 ml-Rohrreaktor an einem Kobalt-Vollkontakt bei 80°C und 190 bar hydriert. Über den Katalysator wurden stündlich 140 g IPDN-Lösung sowie 72 g Ammoniak geleitet. Die Ausbeute an MXDA betrug 96 % bezogen auf eingesetztes IPDN.

10

Beispiel 5 (alternative Hydriereinstellung):

30 g IPDN sowie 5 g Raney-Nickel wurden im Rührautoklaven vorgelegt. Nach Zugabe von 66 g Ammoniak wurden 50 bar Wasserstoff aufgepresst und auf 100°C aufgeheizt. Durch Wasserstoffnachpressen wurde ein Gesamtdruck von 100 bar für 5 Stunden gehalten. Die Umsetzung von IPDN war quantitativ, wobei eine Ausbeute von 94 % bezogen auf eingesetztes IPDN erhalten wurde.

15

Beispiel 6:

- 20 Die Ammonoxidation, das Quenchen sowie die Hochsiederabtrennung wurden wie im Beispiel 1 durchgeführt. Für die Lösungsmittelabtrennung wird jedoch so gefahren, dass über Sumpf bei 126°C IPDN in NMP abgezogen wird (35 Gew.-% IPDN, 62 Gew.-% NMP, ca. 3 % Tolunitril). Über Kopf werden der Rest des Lösungsmittels und der leichtsiedenden Nebenkomponten abgetrennt.

- 25 (Die Lösungsmittelabtrennung ist das Ergebnis einer thermodynamischen Simulation wie oben beschrieben).

Beispiel 7:

Untersuchungen zur Löslichkeit von IPDN in verschiedenen Lösungsmitteln

30

Die Löslichkeit von IPDN in NMP beträgt bei 60 °C ca. 26 Gew.-% und bei 90°C ca. 41 Gew.-%.

Pseudocumol erreicht bei 90 °C lediglich eine Löslichkeit von 20 Gew.-% und Mesitylen lediglich von 12 Gew.-%.

- 35 Bei 60°C liegt die Löslichkeit von IPDN in Mesitylen oder Pseudocumol jeweils unter 10 Gew.-%.

## Beispiel 8:

Ammonoxidation von m-Xylol, anschließendes Quenchen der Reaktionsgase mit NMP als Lösungsmittel

- 5 Ein Katalysator der Zusammensetzung  $V_4Sb_3K_{0,4}Ba_{0,2}$  auf Steatit wurde als Festbett in einen Rohrreaktor eingebaut. Die Apparatur wurde von außen auf 415°C aufgeheizt. Dem Reaktor wurde verdampftes m-Xylol, gasförmiger Ammoniak und Luft zugefahren ( $NH_3$  / m-Xylol = 14 mol / 1 mol;  $O_2$  / m-Xylol = 4 mol / 1 mol). Der Katalysator der ersten Hälfte des Reaktors war mit 70 Gew.-% Steatitkugeln verdünnt, die zweite Hälfte mit 40 Gew.-%. Im Reaktor herrschte ein leichter Überdruck von 0,02 bar. Die Hot-Spot-Temperatur erreichte 430°C. Man erhielt bei einem Umsatz von m-Xylol von 88 % eine Selektivität zu IPDN von 71 %.

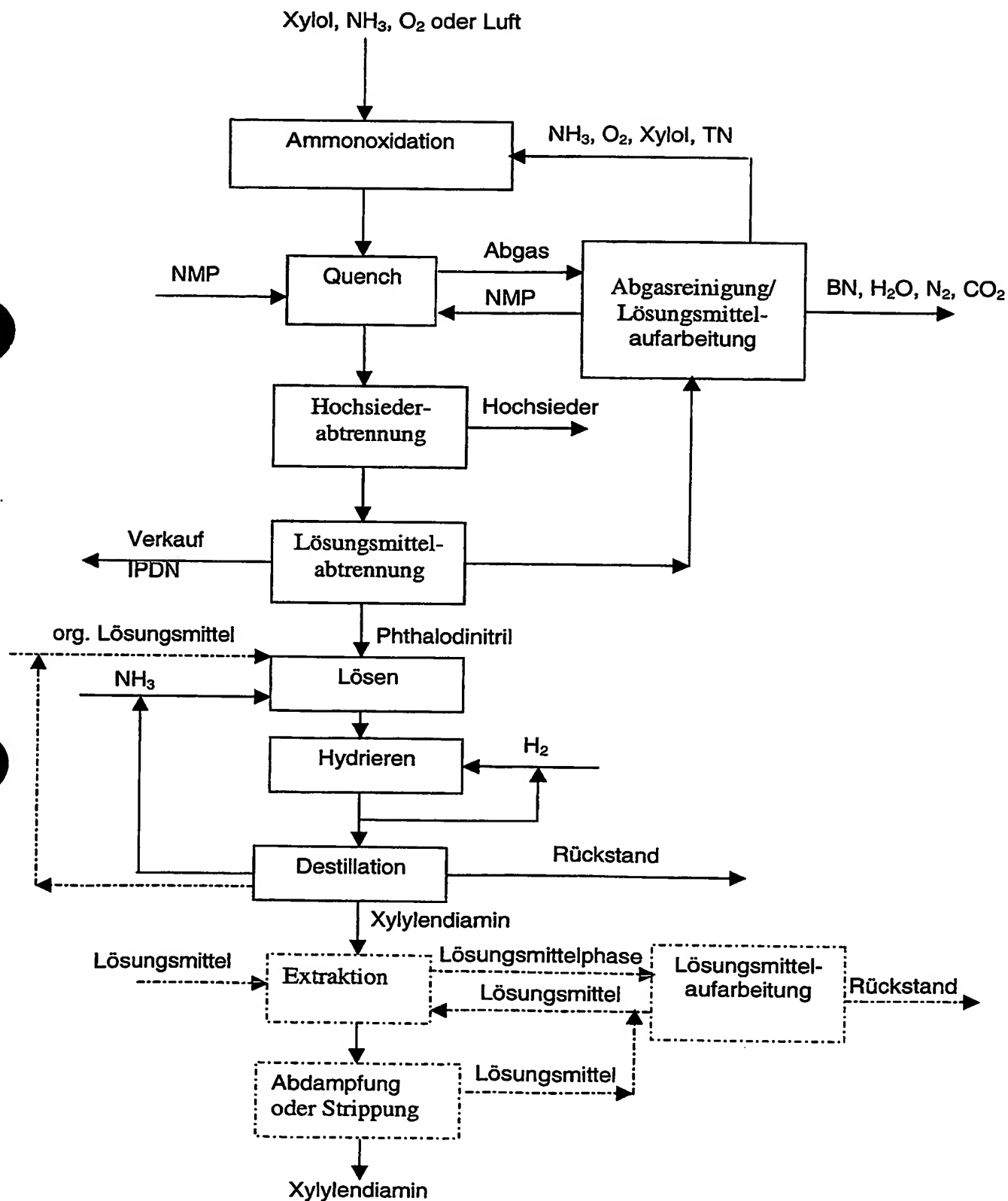
- 15 Das aus dem Reaktor austretende Gasgemisch wird in einer Kolonne mit NMP gequenchet. Aus der Quenchkolonne wird bei 120 °C und 1,02 bar (abs.) eine Lösung von IPDN in NMP ausgetragen, welche 0,25 Gew.-% m-Xylol, 1,3 Gew.-% Wasser, 3,6 Gew.-% Tolunitril, 27 Gew.-% IPDN und ca. 67,7 Gew.-% NMP enthält. Über Kopf der Quenchkolonne werden nicht umgesetzte Reaktionsgase und Inertgase sowie nicht umgesetztes m-Xylol sowie etwas NMP gasförmig abgezogen. Dieses Gas kann aufgearbeitet werden, um die Wertstoffe (insbesondere  $NH_3$ , m-Xylol, NMP sowie Tolunitril) in die Reaktionsstufe bzw. in den Quenchkreis zurückzuführen. Inerte und Begleitkomponenten ( $H_2O$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ , etc.) werden aus der Aufarbeitungsstufe ausgeschleust.
- 20
- 25 (Die oben angegebenen Daten des Quenchschrittes sind die Ergebnisse einer thermodynamischen Simulation, durchgeführt wie bei Beispiel 1).

## Beispiel 9:

- 30 Eine Lösung entsprechend der berechneten Zusammensetzung am Quenchaustritt, bestehend aus 0,44 g m-Xylol, 1,7 g Wasser, 0,88 g Benzonitril, 3,1 g Tolunitril, 24 g IPDN und 58 g NMP, wurde aus den reinen Komponenten zusammengemischt und der Hydrierung zugeführt. Zur Hydrierung wurde der Mischung flüssiges  $NH_3$  zudosiert ( $NH_3$  / IPDN = 14 mol / 1 mol). Die Hydrierung erfolgte in Gegenwart von  $H_2$  und 5 g Raney-Nickel-Katalysator bei 100 °C und einem Druck von 100 bar in einem Rührautoklaven.
- 35 Die Umsetzung von IPDN war quantitativ, wobei eine Ausbeute an MXDA von 92 % bezogen auf eingesetztes IPDN erhalten wurde.



Abbildung 1



BN = Benzonitril

TN = Tolunitril

BEST AVAILABLE COPY

## Verfahren zur Herstellung von Xylylendiamin

### Zusammenfassung

- 5 Verfahren zur Herstellung von Xylylendiamin umfassend die Schritte  
Ammonoxidation von Xylol zu Phthalodinitril, wobei das dampfförmige Produkt dieser  
Ammonoxidationsstufe direkt mit einem flüssigen organischen Lösungsmittel in Kontakt  
gebracht wird (Quench),  
Abtrennung von Produkten mit einem Siedepunkt höher als Phthalodinitril (Hochsieder)  
10 aus der erhaltenen Quenchlösung oder -suspension und  
Hydrierung des Phthalodinitrils,  
wobei es sich bei dem für den Quench verwendeten organischen Lösungsmittel um N-  
Methyl-2-pyrrolidon (NMP) handelt,  
nach der Abtrennung der Hochsieder und vor der Hydrierung eine teilweise oder voll-  
ständige Abtrennung des NMPs und/oder von Produkten mit einem Siedepunkt niedri-  
ger als Phthalodinitril (Leichtsieder) erfolgt und  
15 das Phthalodinitril für den Hydrierschritt in einem organischen Lösungsmittel oder in  
flüssigem Ammoniak gelöst oder suspendiert ist.